

明細書

非架橋型難燃性樹脂組成物ならびにこれを用いた絶縁電線およびワイヤーハーネス

5

技術分野

本発明は、非架橋型難燃性樹脂組成物ならびにこれを用いた絶縁電線およびワイヤーハーネスに関し、さらに詳しくは、自動車などの車両部品、電気・電子機器部品などに用いられる絶縁電線の絶縁被覆材として
10 好適な非架橋型難燃性樹脂組成物ならびにこれを用いた絶縁電線およびワイヤーハーネスに関するものである。

背景技術

従来、自動車などの車両部品、電気・電子機器部品などの配線に用い
15 られる絶縁電線の絶縁被覆材としては、一般に、難燃性に優れた塩化ビニル樹脂が広く用いられており、これに耐摩耗性や引張強さ、引張伸びなどの機械的特性、柔軟性および加工性などの各種必要特性に応じて、可塑剤や安定剤などの添加剤が適宜配合され、また、これら添加剤の種類や配合量が調整されてきた。

20 しかしながら、塩化ビニル樹脂は、それ自信難燃性を備える反面、分子鎖中にハロゲン元素を有しているため、車両の火災時や電気・電子機器の焼却廃棄時の燃焼時に有害なハロゲン系ガスを大気中に放出し、環境汚染の原因になるという問題がある。

このような背景から、近年、ベース樹脂にポリエチレンまたはポリプロピレンなどを用い、難燃剤として水酸化マグネシウムなどの金属水和物を添加した、いわゆるノンハロゲン系難燃性樹脂組成物が開発されてきたが、このノンハロゲン系難燃性樹脂組成物は、難燃剤として金属水

和物を多量に添加する必要があるため、耐摩耗性などの機械的特性が著しく低下するという欠点があった。

そこで、このような欠点を補うため、例えば、特許第3280099号公報には、複数のポリオレフィン系樹脂やゴムなどをベース樹脂として用い、さらに、このベース樹脂中に特定の官能基を特定量含有させることにより、ベース樹脂と金属水和物との親和性を高め、耐摩耗性などの機械的特性を改善する技術が開示されている。

しかしながら、従来知られるノンハロゲン系難燃性樹脂組成物の中でも、特に、非架橋型の難燃性樹脂組成物を絶縁電線の絶縁被覆材として用いた場合、次のような問題があった。すなわち、この絶縁電線を、例えば、自動車のエンジルームなど、高温環境下に曝される部位に使用すると、絶縁被覆材が溶融してしまうといった問題があった。

通常、高い耐熱特性が要求される部位に用いられる絶縁電線の絶縁被覆材には、電子線照射架橋や、シラン架橋などの架橋処理が行われるが、専用設備を用いてこのような架橋処理を行えば、製造コストが増加するといった問題があった。

また、他にも、次のような問題もあった。すなわち、自動車などにおいて絶縁電線を使用する場合、一般に、複数の絶縁電線をひとまとまりに束ねて電線束とし、この電線束の外周に、テープ状、チューブ状またはシート状などの種々の形状からなる保護材を巻回することによりワイヤーハーネスとして使用することが多い。

この際、このワイヤーハーネスを構成する絶縁電線としては、絶縁被覆材としてノンハロゲン系難燃性樹脂組成物を用いたノンハロゲン系絶縁電線のみならず、これまでの実績などから、絶縁被覆材としてポリ塩化ビニルなどの塩化ビニル樹脂組成物を用いた塩化ビニル系絶縁電線などもふんだんに使用されている。

そのため、ノンハロゲン系絶縁電線と塩化ビニル系絶縁電線との混在

を完全に避けるのは困難な状況にあり、このような状況の下、ノンハロゲン系絶縁電線が塩化ビニル系絶縁電線などと接触した状態で使用されると、電線束中のノンハロゲン系絶縁電線の絶縁被覆材が著しく劣化し、耐熱特性が悪化するという問題が生じることが判明した。

5 さらに、通常、電線束に巻回されるワイヤーハーネス保護材の基材は、塩化ビニル樹脂組成物などが多く用いられていることから、ノンハロゲン系絶縁電線が塩化ビニル系ワイヤーハーネス保護材などと接触した状態で使用されても、同様の問題が生じることが判明した。

これら問題の原因としては、詳細なメカニズムまでは解明されていないが、塩化ビニル系絶縁電線や塩化ビニル系ワイヤーハーネス保護材などとノンハロゲン系絶縁電線とが接触すると、ノンハロゲン系難燃性樹脂組成物からなる絶縁被覆材中の酸化防止剤が著しく消費されるか、あるいは、酸化防止剤そのものが塩化ビニル系絶縁電線や塩化ビニル系ワイヤーハーネス保護材中に移行するためではないかと推測されている。

15 いずれにせよ、この種の劣化の問題を早期に解決する必要があった。

そこで、本発明が解決しようとする課題は、十分な難燃性、機械的特性、柔軟性および加工性を有するとともに、高温環境下で使用しても溶融し難く、塩化ビニル樹脂材料などと接触する形態で使用された場合であっても材料が劣化することがなく、長期にわたって十分な耐熱特性を20 有する非架橋型難燃性樹脂組成物を提供することにある。

また、絶縁被覆材として、上記非架橋型難燃性樹脂組成物を用いたノンハロゲン系絶縁電線、このノンハロゲン系絶縁電線を含んだワイヤーハーネスを提供することにある。

25 発明の開示

これら課題を解決するため、本発明に係る非架橋型難燃性樹脂組成物は、(A)プロピレン単量体の含有率が50重量%以上であるプロピレン

系樹脂と融点180°C以上の熱可塑性樹脂とを含む非架橋型ベース樹脂中に、(B)金属水和物、(C)ヒンダードフェノール系酸化防止剤、(D)イオウ系酸化防止剤および(E)金属酸化物を含有してなることを要旨とする。

5 この際、前記(A)非架橋型ベース樹脂中のプロピレン系樹脂の含有率は40~90重量%、融点180°C以上の熱可塑性樹脂の含有率は60~10重量%であることが好ましい。

また、前記融点180°C以上の熱可塑性樹脂は、ポリメチルペンテンであることが好ましい。

10 また、各成分の配合量としては、前記(A)非架橋型ベース樹脂100重量部に対して、前記(B)金属水和物30~250重量部、前記(C)ヒンダードフェノール系酸化防止剤0.3~15重量部、前記(D)イオウ系酸化防止剤0.3~30重量部および前記(E)金属酸化物0.3~30重量部の範囲内とするのが好ましい。

15 また、前記(D)イオウ系酸化防止剤は、イミダゾール系化合物であることが好ましい。

また、前記(E)金属酸化物は、亜鉛(Zn)、アルミニウム(Al)、マグネシウム(Mg)、鉛(Pb)およびスズ(Sn)から選択される少なくとも1種の金属の酸化物であることが好ましい。

20 また、前記(B)金属水和物は、水酸化マグネシウムまたは水酸化アルミニウムであることが好ましい。

一方、本発明に係るノンハロゲン系絶縁電線は、上記非架橋型難燃性樹脂組成物を導体の外周に被覆してなることを要旨とする。

また、本発明に係るワイヤーハーネスは、上記ノンハロゲン系絶縁電線単独からなる単独電線束または上記ノンハロゲン系絶縁電線と塩化ビニル系絶縁電線とを少なくとも含んでなる混在電線束を、ノンハロゲン系樹脂組成物、塩化ビニル樹脂組成物または当該塩化ビニル樹脂組成物

以外のハロゲン系樹脂組成物を基材として用いたワイヤーハーネス保護材により被覆してなることを要旨とする。

本発明に係る非架橋型難燃性樹脂組成物によれば、(A)プロピレン単量体の含有率が50重量%以上であるプロピレン系樹脂と融点180°C以上の中可塑性樹脂とを含む非架橋型ベース樹脂中に、(B)金属水和物、(C)ヒンダードフェノール系酸化防止剤、(D)イオウ系酸化防止剤および(E)金属酸化物を含有しているので、燃焼時にハロゲン系ガスを発生することなく、十分な難燃性、機械的特性、柔軟性および加工性を有するとともに、高温環境下で使用しても溶融し難く、塩化ビニル樹脂材料などと接触する形態で使用された場合であっても材料が劣化することなく、長期にわたって十分な耐熱特性を有する。

また、上記非架橋型難燃性樹脂組成物を絶縁被覆材として用いた本発明に係るノンハロゲン系絶縁電線、このノンハロゲン系絶縁電線を電線束中に含んだ本発明に係るワイヤーハーネスによれば、ノンハロゲン系絶縁電線が、電線束中の塩化ビニル系絶縁電線、あるいは、電線束の外周を覆う塩化ビニル系ワイヤーハーネス保護材や当該塩化ビニル系ワイヤーハーネス保護材以外のハロゲン系ワイヤーハーネス保護材などと接触する形態で使用された場合でも、絶縁被覆材が著しく劣化することなく、長期にわたって十分な耐熱特性が発揮される。また、十分な耐熱特性を得るために、絶縁被覆材に高コストの原因となる架橋を行う必要もない。

そのため、本発明に係るノンハロゲン系絶縁電線およびワイヤーハーネスを、自動車のエンジルームなど、絶えず高温環境下に曝される部位に使用すれば、安価なコストで、長期にわたり高い信頼性を確保することができる。

25 発明を実施するための最良の形態

以下、発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明に係る非架橋型難燃性樹脂組成物は、(A)プロピレン単量体の含有率が50重量%

以上であるプロピレン系樹脂と融点180°C以上の熱可塑性樹脂(以下、「高融点樹脂」と称する)とを含む非架橋型ベース樹脂中に、(B)金属水和物、(C)ヒンダードフェノール系酸化防止剤、(D)イオウ系酸化防止剤および(E)金属酸化物を含有している。初めに、本発明に係る
5 非架橋型難燃性樹脂組成物の各成分について説明する。

本発明において、(A)非架橋型ベース樹脂中のプロピレン系樹脂とは、プロピレン単量体の含有率が50重量%以上のものをいう。プロピレン単量体の含有率としては、好ましくは、70重量%以上が望ましい。機械的特性に優れるからである。この際、プロピレン系樹脂は、プロピレン単量体単独からなっていても良いし、必要に応じて、プロピレン単量体以外の他の単量体を1種または2種以上含んでいても良い。
10

他の単量体としては、エチレン、炭素数3~20の α -オレフィン、非共役ポリエンなどが挙げられる。

上記炭素数3~20の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペントадесен、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンなどが挙げられる。
15
20 また、上記非共役ポリエンとしては、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネンなどが挙げられる。

また、上記プロピレン系樹脂は、JIS K 6758に準拠して測定(温度230°C、加重2.16kg下で測定)されるメルトフローリット(MFR)が0.1~7g/10分、好ましくは、0.3~5g/10分の範囲内にあるものが望ましい。MFRが0.1g/10分未満では、樹脂組成物の流動性が悪くなる傾向が見られ、MFRが7g/10分を越えると、機械的特性などが低下する傾向が見られるからである。
25

一方、(A) 非架橋型ベース樹脂中の高融点樹脂は、メルトフローレイ
ト (M F R) や密度など、特に限定されるものではない。具体的には、
ポリメチルペンテン (融点 220~240°C) などが挙げられる。

また、(A) 非架橋型ベース樹脂中のプロピレン系樹脂の含有率は 40
5 ~ 90 重量%、高融点樹脂の含有率は 60 ~ 10 重量%、好ましくは、
プロピレン系樹脂の含有率は 50 ~ 85 重量%、高融点樹脂の含有率は
50 ~ 15 重量% の範囲内にあることが望ましい。プロピレン系樹脂の
含有率が 40 重量% 未満では、十分な機械的特性が得られなくなる傾向
が見られ、高融点樹脂の含有率が 10 重量% 未満では、十分な耐熱特性
10 が得られなくなる傾向が見られるからである。

本発明において、(B) 金属水和物は、難燃剤として用いるもので、具
体的には、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化ジルコニ
ウム、水和珪酸マグネシウム、水和珪酸アルミニウム、塩基性炭酸マグ
ネシウム、ハイドロタルサイトなどの水酸基または結晶水を有する化合
15 物などが挙げられ、これらは 1 種または 2 種以上併用して用いても良い。
これらのうち、特に好ましいのは、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニ
ニウムである。難燃効果、耐熱効果が高く、経済的にも有利だからであ
る。

この際、金属水和物の粒径は、種類によって異なるが、上記水酸化マ
20 グネシウム、水酸化アルミニウムなどの場合、平均粒径 (d_{50}) が 0.
4 ~ 5.0 μm 、好ましくは、0.5 ~ 2 μm の範囲内にあることが望
ましい。平均粒径が 0.4 μm 未満では、粒子同士の二次凝集が起り、
機械的特性が低下する傾向が見られるからであり、平均粒径が 5.0 μm
を越えると、機械的特性が低下し、絶縁被覆材として用いた場合に、
25 外観荒れなどが生じる傾向が見られるからである。

また、本発明において、(B) 金属水和物は、脂肪酸、脂肪酸金属塩、
シランカップリング剤、チタネートカップリング剤などの表面処理剤に

より表面処理が施されていても良い。なお、表面処理された金属水和物を用いる場合、予め表面処理剤により表面処理された金属水和物を組成物中に配合しても良いし、未処理状態の金属水和物を表面処理剤とともに組成物中に配合して表面処理を行っても良く、特に限定されるもので
5 はない。

本発明において、(C) ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、
ペントエリスリトールテトラキス [3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、チオジエチレンビス[3-
10 -(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-
ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N, N'-ヘキサン-1, 6-
ジイルビス [3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニアミド)、ベンゼンプロパン酸, 3, 5-ビス(1, 1-
15 -ジメチルエチル)-4-ヒドロキシ, C7-C9側鎖アルキルエステル、2, 4-ジメチル-6-(1-メチルペントデシル)フェノール、
ジエチル [[3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル]ホスフォネート、3, 3', 3", 5, 5' 5"-ヘ
キサ-tert-ブチル-a, a', a"- (メチレン-2, 4, 6-トリイル)トリ-p-クレゾール、カルシウムジエチルビス [[[3, 5-
20 一ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル]ホスフォネート]、4, 6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾー
ル、エチレンビス(オキシエチレン)ビス [3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート]、ヘキサメチレンビ
ス [3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)
25 プロピオネート、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1
H, 3H, 5H)-トリオン、1, 3, 5-トリス[(4-tert-ブ

チル-3-ヒドロキシ-2, 6-キシリル)メチル]-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6 (1H, 3H, 5H)-トリオン、2, 6-tert-butyl-4-(4, 6-ビス(オクチルチオ)-1, 3, 5-トリアジン-2-イルアミノ)フェノール、2, 6-ジ-tert-butyl-4-メチルフェノール、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-butylフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-butylフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-butylフェノール)、3, 9-ビス[2-(3-(3-tert-butyl-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-プロピノキ)-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカンなどが挙げられ、これらは1種または2種以上併用して用いても良い。

このうち、特に好ましいのは、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-butyl-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、3, 3', 3'', 5, 5', 5''-ヘキサ-tert-butyl-a, a', a''-(メチレン-2, 4, 6-トリイル)トリ-p-クレゾール、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-butyl-4-ヒドロキシベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6 (1H, 3H, 5H)-トリオンである。

本発明において、(D)イオウ系酸化防止剤としては、イミダゾール系化合物、チアゾール系化合物、スルファンアミド系化合物、チウラム系化合物、ジチオカルバミン酸塩系化合物、キサントゲン酸塩系化合物などが挙げられ、これらは1種または2種以上併用して用いても良い。なお、本発明にいうイミダゾール系化合物はイオウ(S)原子を含んでいる。

上記イミダゾール系化合物としては、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトメチルベンズイミダゾール、4-メルカプトメチ

ルベンズイミダゾール、5-メルカプトメチルベンズイミダゾールなどやこれらの亜鉛塩などが挙げられる。

また、上記チアゾール系化合物としては、2-メルカプトベンズチアゾール、ジ-2-ベンズチアゾールジスルフィド、2-メルカプトベンズチアゾールの亜鉛塩、2-メルカプトベンズチアゾールのシクロヘキシリアミン塩、2-(N,N-ジエチルチオカルバモイルチオ)ベンズチアゾール、2-(4'-モルホリノジチオ)ベンズチアゾールなどが挙げられる。

また、上記スルフェンアミド系化合物としては、N-シクロヘキシリ-2-ベンズチアゾールスルフェンアミド、N-tert-ブチル-2-ベンズチアゾールスルフェンアミド、N-オキシジエチレン-2-ベンズチアゾールスルフェンアミド、N,N-ジイソプロピル-2-ベンズチアゾールスルフェンアミド、N,N'-ジシクロヘキシル-2-ベンズチアゾールスルフェンアミドなどが挙げられる。

また、上記チウラム系化合物としては、テトラメチルチウラムモノスルファイド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド、テトラキス(2-エチルヘキシル)チウラムジスルフィドなどが挙げられる。

また、上記ジチオカルバミン酸塩系化合物としては、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジ-n-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛、N-エチル-N-フェニルジチオカルバミン酸亜鉛、N-ペンタメチレンジチオカルバミン酸亜鉛、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛などが挙げられる。

また、上記キサントゲン酸塩系化合物としては、イソプロピルキサントゲン酸ナトリウム、イソプロピルキサントゲン酸亜鉛、ブチルキサントゲン酸亜鉛などが挙げられる。

上記イオウ系酸化防止剤のうち、特に好ましいのは、イミダゾール系化合物であり、より具体的には、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトメチルベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾールの亜鉛塩である。

- 5 本発明において、(E) 金属酸化物としては、亜鉛 (Zn)、アルミニウム (Al)、マグネシウム (Mg)、鉛 (Pb)、スズ (Sn) などの金属の酸化物、前記金属の合金の酸化物などが挙げられ、これらは 1 種または 2 種以上併用して用いても良い。これらのうち、特に好ましいのは、亜鉛 (Zn) の酸化物である。
- 10 本発明において、上記各成分 (A) ~ (E) の配合量としては、(A) 非架橋型ベース樹脂 100 重量部に対して、(B) 金属水和物 30 ~ 250 重量部、(C) ヒンダードフェノール系酸化防止剤 0.3 ~ 1.5 重量部、(D) イオウ系酸化防止剤 0.3 ~ 3.0 重量部、(E) 金属酸化物 0.3 ~ 3.0 重量部配合されていることが好ましい。
- 15 この際、上記 (B) 金属水和物の配合量が 30 重量部未満では、十分な難燃性が得られない傾向が見られ、250 重量部を越えると、十分な機械的特性が得られない傾向が見られるため好ましくない。より好ましくは、(A) 非架橋型ベース樹脂 100 重量部に対して、(B) 金属水和物 50 ~ 200 重量部の範囲である。
- 20 また、上記 (C) ヒンダードフェノール系酸化防止剤の配合量が 0.3 重量部未満では、十分な耐熱特性が得られない傾向が見られ、1.5 重量部を越えると、その配合の効果も飽和する傾向が見られ、さらに、当該組成物の使用中に添加剤が表面に滲み出してくる傾向が見られるため好ましくない。より好ましくは、(A) 非架橋型ベース樹脂 100 重量部に対して、(C) ヒンダードフェノール系酸化防止剤 0.5 ~ 1.0 重量部の範囲である。
- 25 また、上記 (D) イオウ系酸化防止剤の配合量が 0.3 重量部未満で

は、十分な耐熱特性が得られない傾向が見られ、30重量部を越えると、その配合の効果も飽和する傾向が見られ、さらに、当該組成物の使用中に添加剤が表面に滲み出してくる傾向が見られるため好ましくない。より好ましくは、(A) 非架橋型ベース樹脂100重量部に対して、(D) イオウ系酸化防止剤0.5～20重量部の範囲である。

また、上記(E) 金属酸化物の配合量が0.3重量部未満では、十分な耐熱特性が得られない傾向が見られ、30重量部を越えると、その配合の効果も飽和する傾向が見られ、加えて、十分な機械的特性が得られない傾向が見られるため好ましくない。より好ましくは、(A) 非架橋型ベース樹脂100重量部に対して、(E) 金属酸化物0.5～20重量部の範囲である。

以上、本発明の必須成分である成分(A)～(E)につき、詳細に説明したが、本発明に係る非架橋型難燃性樹脂組成物には、必要に応じて、他の任意樹脂成分としてポリオレフィンまたはゴムを併用しても構わない。ポリオレフィンとしては、高圧ラジカル重合法による低密度ポリエチレン、エチレン・ α -オレフィン共重合体、エチレン-ビニルエステル共重合体、エチレン- α , β -不飽和カルボン酸アルキルエステル共重合体などが挙げられる。また、ゴムとしては、エチレンプロピレン系ゴム、ブタジエン系ゴム、イソプレン系ゴム、天然ゴム、ニトリルゴム、イソブチレンゴムなどが挙げられる。これらのポリオレフィン、ゴムは単独でも混合物でも良い。

上記エチレン・ α -オレフィン共重合体に用いられる α -オレフィン共重合体としては、チーグラー触媒やシングルサイト触媒などを用いる中低圧法およびその他の公知の方法によるものが用いられ、 α -オレフィンとしては、エチレンおよび炭素数3～20の α -オレフィン、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、

1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペントデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンなどが挙げられる。

- 5 上記エチレン-ビニルエステル共重合体に用いられるビニルエステル单量体としては、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、カプロン酸ビニル、カブリル酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオル酢酸ビニルなどが挙げられる。

- 上記エチレン- α , β -不飽和カルボン酸アルキルエステル共重合体
10 に用いられる、 α , β -不飽和カルボン酸アルキルエステル单量体としては、アクリル酸メチル、メタアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタアクリル酸エチルなどが挙げられる。

- 上記エチレンプロピレン系ゴムとしては、エチレンおよびプロピレンを主成分とするランダム共重合体および第3成分としてジシクロペニタ
15 ジエン、エチリデンノルボルネンなどのジェンモノマーを加えたものを主成分とするランダム共重合体などが挙げられる。

- 上記ブタジエン系ゴムとしては、ブタジエンを構成要素とする共重合体をいい、スチレン-ブタジエンブロック共重合体およびその水添または部分水添誘導体であるスチレン-エチレン-ブタジエン-スチレン共重合体、1, 2-ポリブタジエン、無水マレイン酸変性のスチレン-エチレン-ブタジエン-スチレン共重合体、コアシェル構造を有する変性ブタジエンゴムなどが挙げられる。

- 上記イソプレンゴムとしては、イソプレンを構成要素とする共重合体をいい、スチレン-イソプレンブロック共重合体およびその水添または部分水添誘導体であるスチレン-エチレン-イソプレン-スチレン共重合体、無水マレイン酸変性のスチレン-エチレン-イソプレン-スチレン共重合体、コアシェル構造を有する変性イソプレンゴムなどが挙げら

れる。

この際、上記ポリオレフィンまたはゴムは、(A) 非架橋型ベース樹脂 100重量部に対して、0～70重量部の範囲内で含有される。ポリオレフィンまたはゴムの配合量が上限値を超えると、機械的特性などが低下する傾向が見られ、好ましくないからである。

また、本発明に係る非架橋型難燃性樹脂組成物中には、必要に応じて、当該組成物の物性を損なわない範囲で他の添加剤が配合されていても良い。具体的には、無機充填剤、上述した酸化防止剤以外の他の酸化防止剤、金属不活性化剤(銅害防止剤)、紫外線吸収剤、紫外線隠蔽剤、難燃助剤、加工助剤(滑剤、ワックスなど)、カーボンやその他の着色用顔料など、一般的に樹脂成形材料に使用される添加剤などが配合されていても良く、特に限定されるものではない。

例えば、添加剤として無機充填剤を配合した場合には、難燃剤である(B) 金属水和物の配合量を減少させることもできるし、他の特性を付与することもできる。このような無機充填剤としては、具体的には、硫酸カルシウム、珪酸カルシウム、クレー、珪藻土、タルク、珪砂、ガラス粉、酸化鉄、グラファイト、炭化珪素、窒化珪素、シリカ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、カーボンブラック、雲母、ガラス板、セリサイト、パイロフィライト、黒鉛、シラスピルーン、ガラスピルーン、軽石、ガラス纖維、炭素纖維、ウィスカー、グラファイト纖維、シリコンカーバイト纖維、アスペスト、ワラストナイトなどが挙げられる。

また、本発明に係る非架橋型難燃性樹脂組成物においては、各種物性を高めるために一般的に用いられる官能基を非架橋型ベース樹脂に導入することもできる。本発明の基本的特性である難燃性、耐熱特性を妨げるものではないからである。具体的な官能基としては、カルボン酸基または酸無水基、エポキシ基、ヒドロキシル基、アミノ基、アルケニル環状イミノエーテル基、シラン基などが挙げられる。

上述した本発明に係る非架橋型難燃性樹脂組成物の製造方法としては、特に限定されるものではなく、公知の製造方法を用いることができる。

例えば、必須成分である成分（A）～（E）と、必要に応じて、上記任意樹脂成分や他の添加剤などを配合し、これらを通常のタンブラーなど

5 でドライブレンドしたり、あるいは、バンバリミキサー、加圧ニーダー、混練押出機、二軸押出機、ロールなどの通常の混練機で溶融混練して均一に分散したりすることにより当該組成物を得ることができる。

次に、本発明に係る非架橋型難燃性樹脂組成物の作用について詳細に説明する。

10 上記構成を備えた非架橋型難燃性樹脂組成物は、（A）プロピレン単量体の含有率が 50 重量%以上であるプロピレン系樹脂と高融点樹脂とを含む非架橋型ベース樹脂中に、（B）金属水和物、（C）ヒンダードフェ

ノール系酸化防止剤、（D）イオウ系酸化防止剤および（E）金属酸化物を含有しているので、燃焼時にハロゲン系ガスを発生することなく、十

15 分な難燃性、耐摩耗性、引張強さ、引張伸びなどの機械的特性、柔軟性および加工性を有するとともに、高温環境下で使用しても溶融し難く、塩化ビニル樹脂材料などと接触する形態で使用された場合であっても材

料が劣化することがなく、長期にわたって十分な耐熱特性を有する。この際、各成分が上述した特定の配合割合の範囲にあれば、各特性のバランス

20 に優れる。

そして特に、この非架橋型難燃性樹脂組成物をノンハロゲン系絶縁電線の絶縁被覆材として用いた場合であって、このノンハロゲン系絶縁電線が、電線束中の塩化ビニル系絶縁電線、あるいは、電線束の外周を覆う塩化ビニ

ル系ワイヤーハーネス保護材などと接触する形態で使用される場合には、ノ

25 ヌンハロゲン系絶縁電線の絶縁被覆材が著しく劣化することなく、絶縁被覆材に架橋を行わなくても、長期にわたって十分な耐熱特性が発揮される。

ここで、本発明において重要な点は、（B）金属水和物を含んだ、（A）

プロピレン系樹脂と高融点樹脂とを含む非架橋型ベース樹脂中に、(C)ヒンダードフェノール系酸化防止剤、(D)イオウ系酸化防止剤および(E)金属酸化物がセットで含有されている点にある。

すなわち、(B)金属水和物を含んだ(A)非架橋型ベース樹脂中に、
5 (C)ヒンダードフェノール系酸化防止剤のみ含有されている場合はもちろんのこと、(C)ヒンダードフェノール系酸化防止剤と(D)イオウ系酸化防止剤の2成分が含有されている場合であっても、上述した本発明に特有な作用効果が生じることはなく、(C)ヒンダードフェノール系酸化防止剤、(D)イオウ系酸化防止剤および(E)金属酸化物の3成分
10 が含有されていて初めて、上述した本発明に特有な作用効果が生じるのである。

この点、従来、ゴム系材料においては、フェノール系酸化防止剤とイオウ系酸化防止剤を併用して使用することにより、高温使用時の性能において相乗効果が得られることは知られてはいる。しかしながら、本発明のような、分子構造の全く異なるプロピレン系樹脂と高融点樹脂とを含む非架橋型ベース樹脂においては、(C)ヒンダードフェノール系酸化防止剤と(D)イオウ系酸化防止剤とを併用して使用しただけでは、ゴム系材料に見られる相乗効果は全く期待できないのである。

ところが、このようなプロピレン系樹脂と高融点樹脂とを含む非架橋型ベース樹脂であっても、(C)ヒンダードフェノール系酸化防止剤、
20 (D)イオウ系酸化防止剤の存在下の下、さらに、(E)金属酸化物が存在している場合には、明らかに長期にわたって材料が劣化することなく、耐熱特性が改善される。

したがって、本発明に係る非架橋型難燃性樹脂組成物においては、その詳細なメカニズムまでは解明されていないが、(E)金属酸化物が、
25 (D)イオウ系酸化防止剤の触媒的な役割を果たすことにより、プロピレン系樹脂と高融点樹脂とを含む非架橋型ベース樹脂中においても、

(C) ヒンダードフェノール系酸化防止剤と(D) イオウ系酸化防止剤による相乗効果などが生じ、上述した本発明に特有な作用効果が発現されるものと推測される。そして、さらに、高融点樹脂（融点180°C以上の熱可塑性樹脂）を含有することにより、絶えず高温環境下に曝されても溶融し難く、耐加熱変形性に優れたものとなるのである。

次に、本発明に係るノンハロゲン系絶縁電線およびワイヤーハーネスの構成について説明する。

本発明に係るノンハロゲン系絶縁電線は、上述した非架橋型難燃性樹脂組成物を絶縁被覆材の材料として用いたものである。このノンハロゲン系絶縁電線の構成としては、導体の外周に直接、絶縁被覆材が被覆されていても良いし、導体とこの絶縁被覆材との間に、他の中間部材、例えば、シールド導体や他の絶縁体などが介在されていても良い。

また、導体は、その導体径や導体の材質など、特に限定されるものではなく、用途に応じて適宜定めることができる。また、絶縁被覆材の厚さについても、特に制限はなく、導体径などを考慮して適宜定めることができる。

上記ノンハロゲン系絶縁電線の製造方法としては、バンバリミキサー、加圧ニーダー、ロールなどの通常用いられる混練機を用いて溶融混練した本発明に係る非架橋型難燃性樹脂組成物を、通常の押出成形機などを用いて導体の外周に押出被覆するなどして製造することができ、特に限定されるものではない。

一方、本発明に係るワイヤーハーネスは、上記ノンハロゲン系絶縁電線単独からなる単独電線束または上記ノンハロゲン系絶縁電線と塩化ビニル系絶縁電線とを少なくとも含んでなる混在電線束が、ワイヤーハーネス保護材により被覆されてなる。

ここで、本発明に言う、塩化ビニル系絶縁電線は、塩化ビニル樹脂組成物を絶縁被覆材の材料として用いたものである。ここで、塩化ビニル

樹脂とは、塩化ビニル単量体を主成分とする樹脂をいい、この樹脂は、塩化ビニルの単独重合体であっても良いし、他の単量体との共重合体であっても良い。具体的な塩化ビニル樹脂としては、ポリ塩化ビニル、エチレン塩化ビニル共重合体、プロピレン塩化ビニル共重合体などが挙げられる。

なお、塩化ビニル系絶縁電線の絶縁被覆材以外の構成や電線の製造方法については、上述したノンハロゲン系絶縁電線とほぼ同様であるので説明は省略する。

また、本発明に言う、単独電線束とは、上記ノンハロゲン系絶縁電線のみがひとまとまりに束ねられた電線束をいう。一方、混在電線束とは、上記ノンハロゲン系絶縁電線と塩化ビニル系絶縁電線とを少なくとも含み、これら絶縁電線が混在状態でひとまとまりに束ねられた電線束をいう。この際、単独電線束および混在電線束に含まれる各電線の本数は、任意に定めることができ、特に限定されるものではない。

また、本発明に言う、ワイヤーハーネス保護材は、複数本の絶縁電線が束ねられた電線束の外周を覆い、内部の電線束を外部環境などから保護する役割を有するものである。

本発明においては、ワイヤーハーネス保護材を構成する基材として、ノンハロゲン系樹脂組成物、塩化ビニル樹脂組成物または当該塩化ビニル樹脂組成物以外のハロゲン系樹脂組成物を用いる。

ノンハロゲン系樹脂組成物としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、プロピレン-エチレン共重合体などのポリオレフィンに、ノンハロゲン系難燃剤などの各種添加剤を添加してなるポリオレフィン系難燃性樹脂組成物や、上述した本発明に係る非架橋型難燃性樹脂組成物などを用いることができる。

また、塩化ビニル樹脂組成物としては、上述した塩化ビニル系絶縁電線材料として説明したものを用いることができる。

また、塩化ビニル樹脂組成物以外のハロゲン系樹脂組成物としては、上記ポリオレフィンにハロゲン系難燃剤などの各種添加剤を添加したものなどが挙げられる。

また、このワイヤーハーネス保護材としては、テープ状に形成された基材の少なくとも一方の面に粘着剤が塗布されたものや、チューブ状、シート状などに形成された基材を有するものなどを、用途に応じて適宜選択して用いることができる。
5

ここで、本発明に係るワイヤーハーネスは、上述した電線束の種類とワイヤーハーネス保護材の種類により、次のような組み合わせのワイヤー10 ハーネスを含んでいる。

すなわち、本発明に係るワイヤーハーネスは、ノンハロゲン系絶縁電線単独からなる単独電線束を塩化ビニル系ワイヤーハーネス保護材により被覆したワイヤーハーネス、ノンハロゲン系絶縁電線単独からなる単独電線束をノンハロゲン系ワイヤーハーネス保護材により被覆したワイヤー15 ハーネス、ノンハロゲン系絶縁電線単独からなる単独電線束をハロゲン系ワイヤーハーネス保護材により被覆したワイヤーハーネス、ノンハロゲン系絶縁電線と塩化ビニル系絶縁電線とを少なくとも含んでなる混在電線束を塩化ビニル系ワイヤーハーネス保護材により被覆したワイヤー ハーネス、ノンハロゲン系絶縁電線と塩化ビニル系絶縁電線とを少20 なくとも含んでなる混在電線束をノンハロゲン系ワイヤーハーネス保護材により被覆したワイヤーハーネス、ノンハロゲン系絶縁電線と塩化ビニル系絶縁電線とを少なくとも含んでなる混在電線束をハロゲン系ワイヤー ハーネス保護材により被覆したワイヤーハーネスを含んでいる。

次に、本発明に係るノンハロゲン系絶縁電線およびワイヤーハーネス25 の作用について説明する。

本発明に係るノンハロゲン系絶縁電線、このノンハロゲン系絶縁電線を電線束中に含んだ本発明に係るワイヤーハーネスによれば、ノンハロゲン系絶

縁電線が、電線束中の塩化ビニル系絶縁電線、あるいは、電線束の外周を覆う塩化ビニル系ワイヤーハーネス保護材や当該塩化ビニル系ワイヤーハーネス保護材以外のハロゲン系ワイヤーハーネス保護材などと接触する形態で使用された場合でも、絶縁被覆材が著しく劣化することなく、長期にわたり十分な耐熱特性が発揮される。また、十分な耐熱特性を得るために、絶縁被覆材に高コストの原因となる架橋を行う必要もない。

そのため、本発明に係るノンハロゲン系絶縁電線およびワイヤーハーネスを、自動車のエンジンルームなど、絶えず高温環境下に曝される部位に使用すれば、安価なコストで、長期にわたり高い信頼性を確保することができる。

10 実施例

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

(供試材料および製造元など)

本実施例において使用した供試材料を製造元、商品名、物性値とともに示す。なお、一部のものについては実験室にて合成したものを使用した。

(A) 非架橋型ベース樹脂 :

(a 1) ポリプロピレン [出光石油化学(株) 製、商品名「E-150 GM」、MFR = 0.5 g / 10 分]

(a 2) ポリプロピレン [日本ポリケム(株) 製、商品名「BC8」、MFR = 1.8 g / 10 分]

(a' 1) ポリメチルペンテン [三井化学(株) 製、商品名「MX002」]

(B) 金属水和物 :

(b 1) 水酸化マグネシウム [マーティンスベルグ(株) 製、商品名「マグニフィンH10」、平均粒径約 1.0 μm]

(b 2) 水酸化マグネシウム [昭和電工(株) 製、商品名「ハイジライ

ト H 4 2」、平均粒径約 1. 0 μm]

(b 3) 水酸化マグネシウム [試薬、平均粒径約 0. 5 μm]

(b 4) 水酸化マグネシウム [試薬、平均粒径約 5. 0 μm]

(b 5) 水酸化マグネシウム [試薬、平均粒径約 0. 3 μm]

5 (b 6) 水酸化マグネシウム [試薬、平均粒径約 8. 0 μm]

(C) ヒンダードフェノール系酸化防止剤：

(c 1) チバスペシャルティケミカルズ（株）製、商品名「イルガノックス 1010」

(c 2) チバスペシャルティケミカルズ（株）製、商品名「イルガノックス 3114」

10 (c 3) チバスペシャルティケミカルズ（株）製、商品名「イルガノックス 1076」

(c 4) 旭電化工業（株）製、商品名「アデカ A O - 8 0」

(D) イオウ系酸化防止剤：

15 (d 1) 2-メルカプトベンズイミダゾール [大内新興化学工業（株）製、商品名「ノクラック MB」]

(d 2) 2-メルカプトメチルベンズイミダゾール [大内新興化学工業（株）製、商品名「ノクラック MMB」]

(d 3) 2-メルカプトベンズイミダゾールの亜鉛塩 [大内新興化学工業（株）製、商品名「ノクラック MBZ」]

(E) 金属酸化物：

(e 1) 酸化亜鉛（亜鉛華）[ハクスイテック（株）製、商品名「酸化亜鉛 2 種」]

その他の成分：

25 (x 1) 旭化成ケミカルズ（株）製、商品名「タフテック H 1041」

(x 2) 旭化成ケミカルズ（株）製、商品名「タフテック M 1913」

(x 3) クレイトンポリマージャパン（株）製、商品名「F G 1901

X」

(x 4) 旭化成ケミカルズ（株）製、商品名「タフテックH 1053」

(x 5) 三井・デュポンポリケミカル（株）製、商品名「H P R V R
103」

5 (y 1) チバスペシャルティケミカルズ（株）製、商品名「イルガノックスMD 1024」

なお、(x 1)～(x 5)は、ポリオレフィンまたはゴムであり、(y 1)は、金属不活性化剤である。

塩化ビニル系絶縁電線材料およびワイヤーハーネス保護材材料：

10 ポリ塩化ビニル樹脂〔東ソー（株）製、商品名「4000M3」、重合度1300〕

ジイソノニルフタレート（D I N P）〔大日本インキ化学（株）製、商品名「モノサイザーD I N P」〕

15 ジオクチルフタレート（D O P）〔大日本インキ化学（株）製、商品名「モノサイザーD O P」〕

重質炭酸カルシウム〔丸尾カルシウム（株）製、商品名「スーパー#
1700」〕

カルシウム亜鉛系安定剤〔堺化学（株）製、商品名「OW-800」〕

スチレンブタジエンゴム〔J S R（株）製、商品名「1013N」〕

20 天然ゴム〔R S S 2号〕

酸化亜鉛〔ハクスイテック（株）製、商品名「酸化亜鉛2種」〕

ロジン系樹脂〔荒川化学工業（株）製、商品名「エステルガムH」〕

（組成物および絶縁電線の作製）

25 初めに、二軸混練機を用いて、後述の表に示す各成分を混合温度25
0°Cにて混合した後、ペレタイザーにてペレット状に成形して本実施例
に係る組成物と比較例に係る組成物を得た。次いで、得られた各組成物
を、50mm押出機により、軟銅線を7本撚り合わせた軟銅撚線の導体

(断面積 0.5 mm²) の外周に 0.28 mm 厚で押出被覆し、本実施例に係るノンハロゲン系絶縁電線および比較例に係るノンハロゲン系絶縁電線を作製した。

次いで、ポリ塩化ビニル樹脂（重合度 1300）100 重量部に対して、可塑剤として D I N P （ジイソノニルフタレート）40 重量部、充填剤として重質炭酸カルシウム 20 重量部、安定剤としてカルシウム亜鉛系安定剤 5 重量部をオープンロールで 180 °C で混合し、ペレタイザーにてペレット状に成形したポリ塩化ビニル樹脂コンパウンドを、50 mm 押出機により、軟銅線を 7 本撚り合わせた軟銅撚線の導体（断面積 0.5 mm²）の外周に 0.28 mm 厚で押出被覆し、塩化ビニル系絶縁電線を作製した。

（ワイヤーハーネスの作製）

次に、得られた本実施例に係るノンハロゲン系絶縁電線、比較例に係るノンハロゲン系絶縁電線および塩化ビニル系絶縁電線を用いて、ワイヤーハーネスを作製した。すなわち、任意の数のノンハロゲン系絶縁電線と、任意の数の塩化ビニル系絶縁電線を混在させた混在電線束を作製し、その外周に、ワイヤーハーネス保護材として、粘着剤付テープを巻き付けることによりワイヤーハーネスを作製した。

この際、粘着剤付テープは、ポリ塩化ビニル樹脂コンパウンドからなる基材の片側表面全体に、粘着剤として 0.02 mm 厚の粘着層を設けたものであり、当該テープの全体厚さは 0.13 mm とした。ここで、粘着剤付テープ材料として使用したポリ塩化ビニル樹脂コンパウンドは、ポリ塩化ビニル樹脂（重合度 1300）100 重量部に対して、可塑剤として D O P （ジオクチルフタレート）60 重量部、充填剤として重質炭酸カルシウム 20 重量部、安定剤としてカルシウム亜鉛系安定剤 5 重量部を配合したものを用いた。また、粘着剤としてはスチレンブタジエンゴム 70 重量部に対して、天然ゴム 30 重量部と、酸化亜鉛 20 重量

部、ロジン系樹脂80重量部を配合したものを用いた。

(試験方法)

以上のように作製した各絶縁電線について、難燃性試験、引張伸び試験、引張強度試験、耐摩耗性試験、柔軟性試験、加工性試験、耐熱性A 5 および耐熱性C試験を行った。一方、ワイヤーハーネス中の絶縁電線については、耐熱性B試験を行った。以下に各試験方法および評価方法について説明する。

(難燃性試験)

JASO D611-94に準拠して行った。すなわち、ノンハロゲン系絶縁電線を300mmの長さに切り出して試験片とした。次いで、各試験片を鉄製試験箱に入れて水平に支持し、口径10mmのブンゼンバーナーを用いて還元炎の先端を試験片中央部の下側から30秒以内で燃焼するまで当て、炎を静かに取り去った後の残炎時間を測定した。この残炎時間が15秒以内のものを合格とし、15秒を超えるものを不合格とした。

(引張伸び試験、引張強度試験)

JASO D611-94に準拠して行った。すなわち、ノンハロゲン系絶縁電線を150mmの長さに切り出し、導体を取り除いて絶縁被覆材のみの管状試験片とした後、その中央部に50mmの間隔で標線を記した。次いで、23±5°Cの室温下にて試験片の両端を引張試験機のチャックに取り付けた後、引っ張り速度200mm/分で引っ張り、試験片の破断時の荷重および標線間の距離を測定した。引張伸びについては125%以上のものを合格とし、125%未満のものを不合格とした。一方、引張強度については15.7MPa以上のものを合格とし、15. 25 7MPa未満のものを不合格とした。

(耐摩耗性試験)

JASO D611-94に準拠し、ブレード往復法により行った。

すなわち、ノンハロゲン系絶縁電線を 750 mm の長さに切り出して試験片とした。次いで、25 °C の室温下にて、台上に固定した試験片の絶縁被覆材の表面を軸方向に 10 mm の長さにわたってブレードを往復させ、絶縁被覆材の摩耗によってブレードが導体に接触するまでの往復回数を測定した。この際、ブレードにかける荷重は 7 N とし、ブレードは毎分 50 回の速度で往復させた。次いで、試験片を 100 mm 移動させて、時計方向に 90 °C 回転させ、上記の測定を繰り返した。この測定を同一試験片について合計 3 回行い、最低値が 150 回以上のものを合格とし、150 回未満のものを不合格とした。

10 (柔軟性試験)

各絶縁電線を手で折り曲げた際の手感触により判断した。すなわち、触感が良好のものを合格とし、良好でないものを不合格とした。

(加工性試験)

各被覆電線の端末部の樹脂被覆部を皮剥した際に、ヒゲが形成されるか否かを確認し、ヒゲが形成されないものを合格とし、ヒゲが形成されるものを不合格とした。

(耐熱性 A 試験)

ノンハロゲン系絶縁電線 1 本を 150 °C × 72 時間の条件下にて老化させた後、自己径巻き付けにより絶縁被覆材に亀裂が生じないものを合格とし、亀裂が生じたものを不合格とした。

(耐熱性 B 試験)

ワイヤーハーネス、すなわち、ノンハロゲン系絶縁電線と塩化ビニル系絶縁電線をそれぞれ任意の数にて混在させた混在電線束の外周に、塩化ビニル系粘着剤付テープを巻き付けたものを 150 °C × 72 時間の条件下にて老化させた後、混在電線束中より任意のノンハロゲン系絶縁電線を 1 本取り出し、自己径巻き付けにより電線被覆材に亀裂が生じないものを合格とし、亀裂が生じたものを不合格とした。

(耐熱性 C 試験)

200 °Cの恒温槽内にて、ノンハロゲン系絶縁電線を10分間放置した後、幅0.7mmのヘッド先端部により、荷重300g、4時間加圧した。その後、荷重を取り去り、ノンハロゲン系絶縁電線の耐電圧試験⁵（1000V×1分間）を行い、耐電圧試験に耐えるものを合格とし、耐えないものを不合格とした。

以下の表1～5に組成物の成分配合および評価結果を示す。

表 1

表2

	実施例8	実施例9	比較例3	比較例4
(A) 非架橋型ベース樹脂 (a) E-150GM (a') MX002	70 30	70 30	70 30	70 30
(B) 金属水和物 (b) マグニフィンH10	70	70	70	70
(C) ビンダートフェノール系酸化防止剤 (c) イルカノックス1010	3	3	3	3
(D) イオウ系酸化防止剤 (d) イラッカMB	5	5	5	5
(E) 金属酸化物 (e) 酸化亜鉛2種	0.5	20	0.1	25
その他成分 (x) タフテックH1041 (y) イルカノックスMD1024	10 1	10 1	10 1	10 1
難燃性 引張伸び(%) 引張強度(MPa) 耐摩耗性(回数)	合格 500 38 1000	合格 350 25 800	合格 480 36 1200	合格 300 21 500
柔軟性 加工性 耐熱性A 耐熱性B(※) 耐熱性C	合格 合格 合格 合格 合格	合格 合格 合格 合格 合格	合格 合格 不合格 不合格 合格	合格 不合格 合格 合格 合格
※ ハロゲン系絶縁電線(本) ※ 塩化ビニル系絶縁電線(本)	10 20	10 20	10 20	10 20

洲 C3

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
(A) 非架橋型ベース樹脂 (a1) E-150GM (a'1) MX002	70 30	70 30	70 30	70 30						
(B) 金属水和物 (b1) マグニフィンH10 (b2) バイヲライトH42 (b3) 水酸化マグネシウム (b4) 水酸化マグネシウム (b5) 水酸化マグネシウム (b6) 水酸化マグネシウム	70	70	30	250	70	70	10	300		70
(C) ビンダードフェノール系酸化防止剤 (c1) イルガノックス1010	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
(D) イオナ系酸化防止剤 (d1) ノクタMB	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
(E) 金属酸化物 (e1) 酸化亜鉛2種	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
その他の成分 (x2) タテックM1913 (y1) イルガノックスMD1024	10 1	10 1	10 1	10 1						
難燃性 引張伸び(%) 引張強度(MPa) 耐摩耗性(回数)	合格 400 30 750	合格 500 35 900	合格 620 41 1600	合格 150 18 250	合格 650 40 1500	合格 200 20 300	不合格 650 43 2000	合格 50 13 120	合格 200 14 130	合格 140 11 100
柔軟性 加工性 耐熱性A 耐熱性B(※) 耐熱性C	合格 合格 合格 合格 合格	合格 合格 合格 合格 合格	合格 合格 合格 合格 合格	合格 合格 合格 合格 合格	合格 合格 合格 合格 合格	合格 合格 合格 合格 合格	不合格 不合格 合格 合格 合格	合格 合格 合格 合格 合格	合格 合格 合格 合格 合格	合格 合格 合格 合格 合格
※ ノハケン系絶縁電線(本) ※ 塩化ビニル系絶縁電線(本)	10 20	10 20	10 20	10 20	10 20	5 20	10 20	10 20	10 20	10 20

4

	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	比較例9	比較例10
(A) 非架橋型ベース樹脂							
(a1) E-150GM	70	70	70	70	70	70	70
(a'1) MX002	30	30	30	30	30	30	30
(B) 金属水和物							
(b1) マグニフィンH10	70	100	90	120	100	70	70
(C) ビンダードフューナル系酸化防止剤							
(c1) イルガノツクス1010	0.5	10	3	3	3	0.3	15
(c2) イルガノツクス3114							
(c3) イルガノツクス1076							
(c4) アテカAO-80							
(D) イオウ系酸化防止剤							
(d1) アテカMB	5	5	5	5	5	5	5
(E) 金属酸化物							
(e1) 酸化亜鉛2種	5	5	5	5	5	5	5
その他の成分							
(x2) タフテックM1913	10	10	10	10	10	10	10
(y1) イルガノツクスMD1024	1	1	1	1	1	1	1
難燃性	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
引張伸び (%)	500	300	450	400	400	520	250
引張強度 (MPa)	35	23	32	28	30	36	18
耐摩耗性(回数)	900	600	800	700	700	1200	300
柔軟性	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
加工性	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
耐熱性A	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
耐熱性B(※)	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
耐熱性C	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
※ ノハゲン系絶縁電線(本)	10	10	10	10	5	10	10
※ 塩化ビニル系絶縁電線(本)	20	20	20	20	20	20	20

5

	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	比較例11	比較例12	比較例13
(A) 非架橋型ベース樹脂 (a1) E-150GM	70	90	40	70	80	80	100	95	30
(a2) BC8	30	10	60	30	20	20		5	70
(a'1) MX002									
(B) 金属水和物 (b1) マグニフィンH10	70	70	100	70	70	70	70	70	70
(C) ヒンダートフェノール系酸化防止剤 (c1) イルガーナックス1010	3	3	3	3	3	3	3	3	3
(D) イオウ系酸化防止剤 (d1) ノバツクMB	5	5	5	5	5	5	5	5	5
(E) 金属酸化物 (e1) 酸化亜鉛2種	5	5	5	5	5	5	5	5	5
その他の成分 (x3) FG1901X (x4) タテックH1053 (x5) HPPR VR103 (y1) イルガーナックZMD1024	10	10	10	20	1	10	10	10	10
難燃性 引張伸び(%) 引張強度(MPa) 耐摩耗性(回数)	合格 400 30 750	合格 500 35 900	合格 300 23 600	合格 500 35 900	合格 480 26 700	合格 400 24 600	合格 600 40 2000	合格 520 36 2500	合格 180 36 15.2 100
柔軟性 加工性 耐熱性A 耐熱性B(※) 耐熱性C	合格 合格 合格 合格 合格	合格 合格 合格 合格 合格	合格 合格 合格 合格 合格	合格 合格 合格 合格 合格	合格 合格 合格 合格 合格	合格 合格 合格 合格 合格	合格 合格 合格 合格 不合格	合格 合格 合格 合格 不合格	合格 10 10 10 20
※ ノハケン系絶縁電線(本) ※ 塩化ビニル系絶縁電線(本)	10 20	10 20	10 20	10 20	10 20	5 20	10 20	10 20	10 20

本発明の一実施例に係る非架橋型難燃性樹脂組成物は、いずれも十分な難燃性、引張伸び、引張強度、耐摩耗性などの機械的特性、柔軟性および加工性を有するとともに、当該組成物を絶縁被覆材として用いたノンハロゲン系絶縁電線と塩化ビニル系絶縁電線とが混在した状態でワイヤーハーネスとして使用された場合であっても、絶縁被覆材が劣化することなく、長期にわたって十分な耐熱特性を有し、さらに、耐加熱変形性にも優れることが確認できた。

請求の範囲

1. (A) プロピレン単量体の含有率が 50 重量%以上であるプロピレン系樹脂と融点 180 °C 以上の熱可塑性樹脂とを含む非架橋型ベース樹脂中に、(B) 金属水和物、(C) ヒンダードフェノール系酸化防止剤、
5 (D) イオウ系酸化防止剤および (E) 金属酸化物を含有してなることを特徴とする非架橋型難燃性樹脂組成物。
2. 前記 (A) 非架橋型ベース樹脂中のプロピレン系樹脂の含有率は
10 40 ~ 90 重量%、融点 180 °C 以上の熱可塑性樹脂の含有率は 60 ~ 10 重量% あることを特徴とする請求項 1 に記載の非架橋型難燃性樹脂組成物。
3. 前記融点 180 °C 以上の熱可塑性樹脂は、ポリメチルペンテンであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の非架橋型難燃性樹脂組成物。
15
4. 前記 (A) 非架橋型ベース樹脂 100 重量部に対して、前記 (B) 金属水和物 30 ~ 250 重量部、前記 (C) ヒンダードフェノール系酸化防止剤 0.3 ~ 1.5 重量部、前記 (D) イオウ系酸化防止剤 0.3 ~ 3.0 重量部および前記 (E) 金属酸化物 0.3 ~ 3.0 重量部を含有してなることを特徴とする請求項 1 ないし 3 に記載の非架橋型難燃性樹脂組成物。
20
- 25 5. 前記 (D) イオウ系酸化防止剤は、イミダゾール系化合物であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 に記載の非架橋型難燃性樹脂組成物。

6 . 前記 (E) 金属酸化物は、亜鉛 (Zn)、アルミニウム (Al)、マグネシウム (Mg)、鉛 (Pb) およびスズ (Sn) から選択される少なくとも 1 種の金属の酸化物であることを特徴とする請求項 1 ないし 5 に記載の非架橋型難燃性樹脂組成物。

5

7 . 前記 (B) 金属水和物は、水酸化マグネシウムまたは水酸化アルミニウムであることを特徴とする請求項 1 ないし 6 に記載の非架橋型難燃性樹脂組成物。

10 8 . 請求項 1 ないし 7 に記載の非架橋型難燃性樹脂組成物を導体の外周に被覆してなることを特徴とするノンハロゲン系絶縁電線。

9 . 請求項 8 に記載のノンハロゲン系絶縁電線単独からなる単独電線束または請求項 8 に記載のノンハロゲン系絶縁電線と塩化ビニル系絶縁電線とを少なくとも含んでなる混在電線束を、ノンハロゲン系樹脂組成物、塩化ビニル樹脂組成物または当該塩化ビニル樹脂組成物以外のハロゲン系樹脂組成物を基材として用いたワイヤーハーネス保護材により被覆してなることを特徴とするワイヤーハーネス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018342

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L23/10, 23/20, 101/00, C08K3/22, 5/00, H01B3/44, 3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L1/00-101/16, C08K3/22, 5/00, H01B3/44, 3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-42573 A (Kabushiki Kaisha Auto Network Gijutsu Kenkyusho), 08 February, 2002 (08.02.02), Claims; Par Nos. [0022], [0032] (Family: none)	1-9
Y	JP 2003-82172 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 19 March, 2003 (19.03.03), Claims; Par No. [0043] (Family: none)	1-9
Y	JP 2002-324442 A (Hitachi Cable, Ltd.), 08 November, 2002 (08.11.02), Claims; Par No. [0022] (Family: none)	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
11 January, 2005 (11.01.05)

Date of mailing of the international search report
25 January, 2005 (25.01.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018342

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-42574 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 08 February, 2002 (08.02.02), Claims; Par No. [0019] & DE 10134626 A & US 6627819 B	1-9
Y	JP 9-95566 A (Yazaki Corp.), 08 April, 1997 (08.04.97), Claims; Par No. [0012] (Family: none)	1-9
Y	JP 2003-277550 A (Kaneka Corp.), 02 October, 2003 (02.10.03), Claims; Par No. [0054] (Family: none)	1-9
Y	JP 9-95570 A (Yazaki Corp.), 08 April, 1997 (08.04.97), Claims; Par No. [0004] & DE 19640017 A & FR 2739387 A & US 5747574 A	9
A	JP 2002-167480 A (Sumitomo Wiring Systems, Ltd.), 11 June, 2002 (11.06.02), Claims & EP 1213324 A & US 6462121 B	1-9
A	JP 10-245456 A (Showa Electric Wire & Cable Co., Ltd.), 14 September, 1998 (14.09.98), Claims (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' C08L23/10, 23/20, 101/00, C08K3/22, 5/00, H01B3/44, 3/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' C08L1/00-101/16, C08K3/22, 5/00, H01B3/44, 3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-42573 A(株式会社オートネットワーク技術研究所)2002. 0 2. 08 特許請求の範囲, [0022]及び[0032] (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2003-82172 A(古河電気工業株式会社)2003. 03. 19 特許請求の範囲及び[0043] (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2002-324442 A(日立電線株式会社)2002. 11. 08 特許請求の範囲及び[0022] (ファミリーなし)	1-9

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 01. 2005

国際調査報告の発送日

25. 1. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

吉澤 英一

4 J 9543

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP 2002-42574 A(古河電気工業株式会社)2002. 02. 08 特許請求の範囲及び[0019]&DE 10134626 A&US 6627819 B	1-9
Y	JP 9-95566 A(矢崎総業株式会社)1997. 04. 08 特許請求の範囲及び[0012](ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2003-277550 A(鐘淵化学工業株式会社)2003. 10. 02 特許請求の範囲及び[0054] (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 9-95570 A(矢崎総業株式会社)1997. 04. 08 特許請求の範囲及び[0004]&DE 19640017 A&FR 2739387 A&US 57475 74 A	9
A	JP 2002-167480 A(住友電装株式会社)2002. 06. 11 特許請求の範囲&EP 1213324 A&US 6462121 B	1-9
A	JP 10-245456 A(昭和電線電纜株式会社)1998. 09. 14 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-9